

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
8 avril 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/029170 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C09J 11/06,  
161/30, D21H 21/16, 27/00, B32B 21/00, B27N 3/00,  
C09J 161/00, 161/10

(74) Mandataire : SANTARELLI; 14, avenue de la Grande  
Armée, B.P. 237, F-75822 Paris Cedex 17 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/002716

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :  
15 septembre 2003 (15.09.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Données relatives à la priorité :  
02/11845 25 septembre 2002 (25.09.2002) FR  
03/08393 9 juillet 2003 (09.07.2003) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : CLARI-  
ANT (FRANCE) [FR/FR]; 70, Avenue du Général de  
Gaulle, F-92800 Putaux (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : PIZZU,  
Antonio [IT/FR]; 55, rue des Forges, F-88000 Chantaine  
(FR). FAUCHER, Philippe [FR/FR]; 20, résidence Elysée  
N°1, F-78170 la Celle Saint Cloud (FR). ZANETTI,  
Michela [IT/FR]; 26, rue des Minimes, F-88000 Epinal  
(FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: NOVEL ADHESIVES COMPRISING DIACETALS

(54) Titre : NOUVEAUX ADHESIFS RENFERMANT DES DIACETALS

(57) Abstract: A glue with high-mechanical resistance, comprising a diacetal which is linear or cyclic, which can be prepared from C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> aldehydes and C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alcohols from agricultural waste, compositions of wood, papers or stratified cardboard containing said resin or glue or prepared using said glue and products prepared with the aid of said paper or stratified cardboard, and a method for glueing mineral fibres wherein the fibres are glued with the aid of a resin or the above-mentioned glue.

(57) Abrégé : Colle à haute résistance mécanique renfermant un diacétal, linéaire ou cyclique, pouvant être préparé à partir d'al-  
déhydes en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> et d'alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> déchets agricoles, compositions de bois, papiers ou cartons stratifiés contenant une telle  
résine ou colle ou préparés en utilisant une telle colle et produits préparés à l'aide de tels papiers ou cartons stratifiés et procédé pour  
l'encollage des fibres minérales dans lequel on encolle les fibres à l'aide d'une résine ou colle ci-dessus.

WO 2004/029170 A1

Nouveaux adhésifs renfermant des diacétals

5                   La présente invention concerne de nouveaux adhésifs renfermant des diacétals et leurs utilisations.

                  On recherche toujours de meilleurs adhésifs, procurant une bonne résistance mécanique au collage.

                  EP-A-1 174 480 décrit des colles aminoplastes ou phénoplastes  
10   renfermant un acétal d'alcool en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et leur utilisation dans la fabrication de panneaux de particules de bois. Des exemples sont donnés de deux monoacétals, à savoir le méthylal et l'éthylal.

                  FR-A-1 576 716 décrit des colles phénoplastes renfermant un  
15   acétal d'alcool en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> utilisées notamment pour la fabrication de matériaux ligneux.

                  Dans le domaine apparenté des papiers et notamment des produits en papier stratifié (stratifié décoratif, feuille de papier décor), on utilise de nombreuses résines, par exemple des résines mélamine-formaldéhyde, phénol-formaldéhyde, comme décrit dans WO-A-97/00172, ou WO-A-01/45940.

20                  EP-A-1 225 278 décrit un procédé pour imprégner un papier décoratif à l'aide d'une résine mélamine, et des papiers ainsi fabriqués.

                  Les résines phénoliques sont également bien connues pour leur utilisation dans la préparation des liants pour produits à base de fibres minérales, comme décrit dans EP-A-406498.

25                  Or, la demanderesse vient de découvrir que l'utilisation de certains acétals, de préférence des diacétals, et particulièrement le 1,1,2,2-tétraméthoxyéthane (ci-après TME) procurait aux résines et colles une résistance tout à fait exceptionnelle, tout en étant plus aisé à manipuler industriellement, en raison de ses températures d'ébullition et de point éclair.

30                  C'est pourquoi la présente invention a pour objet une colle caractérisée par le fait qu'elle renferme un diacétal, linéaire ou cyclique, pouvant être préparé à partir de dialdéhydes en C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub> et d'alcools en C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>.

Dans la présente demande et dans ce qui suit, le terme "colle" désigne les composés habituellement appelés "colles" ou "résines".

Par "diacétal", on entend les composés pouvant être préparés à partir de dialdéhydes et d'alcools mais aussi les compositions pouvant faire  
5 cohabiter des structures de type diacétal, monoacétal et hémiacétal.

Egalement par "diacétal", on entend les composés pouvant être préparés à partir de dialdéhydes et de polyols comme le glycérol ou le penta-érythrol qui conduisent à des composés acétaliques mais aussi à des compositions pouvant faire cohabiter des structures de type diacétal, monoacétal  
10 et hémiacétal.

Dans des conditions préférentielles de mise en œuvre de l'invention, la colle renferme un diacétal, et plus particulièrement le 1,1,2,2-tétraméthoxyéthane.

Les diacétals utilisables dans la présente invention peuvent être  
15 préparés à partir d'aldéhydes en  $C_2 - C_6$  et d'alcools en  $C_1 - C_{12}$ , de préférence à partir d'aldéhydes en  $C_2 - C_4$  et d'alcools en  $C_1 - C_8$ , et plus particulièrement à partir d'aldéhydes en  $C_2 - C_3$  et d'alcools en  $C_1 - C_3$ .

A titre d'exemples, les diacétals peuvent être le 1,1,2,2-tétraméthoxyéthane (TME), le 1,1,2,2-tétraéthoxyéthane (TEE), le 1,1,2,2-tétrapropoxyéthane (TPE), le 1,1,3,3-tétraméthoxypropane (TMP), le 1,1,3,3-tétraéthoxypropane (TEP) et de manière préférentielle le TME.  
20

On peut aussi utiliser dans une colle selon l'invention une combinaison quelconque des acétals mentionnés ci-dessus, par exemple 2 ou 3 acétals, voire 4 ou plus.

25 Les aldéhydes à partir desquels peuvent être préparés les acétals utilisables selon la présente invention sont par exemple des dialdéhydes comme le glyoxal, le malonaldéhyde, le glutaraldéhyde.

Les alcools à partir desquels peuvent être préparés les acétals utilisables selon la présente invention sont par exemple des monoalcools  
30 comme le méthanol, l'éthanol, des diols comme l'éthylèneglycol le diéthylèneglycol, le 1,4-butanediol, le néopentylglycol ou des polyols comme le glycérol ou le penta-érythrol.

Par exemple on considère qu'un diacétal comme le TME peut être préparé à partir du glyoxal et du méthanol.

La colle peut être par exemple une colle aminoplaste, telle que de type urée-résorcinol-formaldéhyde, mélamine-urée-phénol-formaldéhyde, urée-  
5 formaldéhyde, de préférence mélamine-formaldéhyde et particulièrement de type mélamine-urée-formaldéhyde.

Elle peut être aussi une colle phénoplaste telle qu'une colle phénol-urée-formaldéhyde et de préférence résorcinol-phénol-formaldéhyde ou phénol-formaldéhyde.

10 On peut également citer les colles à base de résorcinol telles que les colles tanin-résorcinol-formaldéhyde ou lignine-résorcinol-formaldéhyde.

On peut également citer les colles aminoplastes, phénoplastes ou résorcinol sans formaldéhyde telles les colles de types urée-diméthoxyéthanal, éthylèneurée-diméthoxyéthanal, dihydroxyéthylèneurée-diméthoxyéthanal,  
15 mélamine-diméthoxyéthanal-polyols dont le polyol est par exemple le dipropylène glycol, le glycérol tripropoxylate ou l'alcool polyvinylique, mélamine-urée-diméthoxyéthanal-polyols comme mélamine-diméthoxyéthanal-glycérol ou mélamine-diméthoxyéthanal-dipropylèneglycol-glycéroltriéthoxylate ou encore  
20 mélamine-diméthoxyéthanal ou enfin phénol-diméthoxyéthanal, résorcinol-diméthoxyéthanal et phénol-résorcinol-diméthoxyéthanal. Ces colles aminoplastes et phénoplastes sont commercialisées par la société CLARIANT (France) dans sa gamme Highlink®.

Dans des conditions préférentielles de mise en œuvre de l'invention, on utilise une colle aminoplaste avec formaldéhyde ou une colle  
25 phénoplaste.

Dans d'autres conditions préférentielles de mise en œuvre de l'invention :

- dans le cas des colles aminoplastes, celles-ci sont fondées sur un mélange composé azoté / formaldéhyde, de préférence dans les proportions de 1 / 0,2  
30 à 3, notamment 1 / 1,3 à 1,6, particulièrement 1 / 1,5 environ.
- dans le cas des colles phénoplastes, celles-ci sont fondées sur un mélange phénols / formaldéhyde, de préférence dans les proportions de 1 / 0,7 à 2,8,

notamment 1 / 1,5 à 1,8, particulièrement 1 / 1,7 environ.

Les acétals peuvent représenter par exemple pondéralement de 1,7 à 25 % de l'ensemble des constituants de la colle, de préférence de 1,7 à 20 %, notamment de 3 à 18 %, particulièrement de 5,5 à 15 %.

5 Les résines et colles selon la présente invention contenant des diacétals, particulièrement du TME, sont dotées de remarquables propriétés illustrées ci-après dans la partie expérimentale.

10 Les diacétals qu'elles contiennent abaissent par exemple la viscosité et l'énergie de surface des résines et colles selon la présente invention, ce qui se traduit notamment par une meilleure capacité d'imprégnation des substrats. En conséquence, notamment on observe une résistance améliorée des collages réalisés. De ce fait, il est possible de diminuer sensiblement les quantités de colle utilisées pour obtenir la même résistance du collage.

15 Par ailleurs, les résines et colles selon l'invention relâchent peu de formaldéhyde.

De plus, certains acétals ont une température d'ébullition et un point éclair élevés.

20 Par exemple le TME a une température d'ébullition de 156°C et un point éclair de 50°C, ce qui notamment le distingue des monoacétals inférieurs comme le méthylal, dont la température d'ébullition est de 42,3°C et le point éclair de -18°C. Il est donc considérablement plus facile à utiliser industriellement et à transporter.

25 En effet, outre le fait qu'il n'est pas toxique, il n'a pas tendance à s'évaporer fortement lors de sa mise en œuvre. Il convient de rappeler à ce sujet que dans le cadre d'utilisations comme liant pour la fabrication d'agglomérés, les copeaux de bois malaxés sont à une température de 30 à 50°C, souvent 40°C environ, ce qui provoque des pertes importantes des acétals volatils par évaporation lors de la fabrication.

30 De surcroît, l'addition d'un diacétal permet de stabiliser les résines et colles, notamment de type phénoplaste particulièrement de type phénol-formaldéhyde.

Ces propriétés justifient l'utilisation des résines et colles selon l'invention dans la fabrication de matériaux ligneux: déchets agricoles et bois comme les panneaux de fibres, les panneaux de particules, les panneaux orientés de particules (Oriented Strand Boards ou OSB), les panneaux à fibres  
5 à densités moyenne et haute (Medium and High Density Fiberboards ou MDF), et d'autres types de panneaux similaires et contreplaqués.

C'est pourquoi la présente demande a encore pour objet des déchets agricoles et compositions de bois comme les panneaux de fibres, les panneaux de particules, les "Oriented Strand Boards" (OSB), les "Medium and  
10 High Density Fiberboards" (MDF), et d'autres types de panneaux similaires et contreplaqués contenant une résine ou colle ci-dessus ou préparés en utilisant une résine ou colle ci-dessus.

La présente demande a aussi pour objet un procédé de fabrication de déchets agricoles et de compositions de bois comme les panneaux de  
15 fibres, les panneaux de particules, les "Oriented Strand Boards" (OSB), les "Medium and High Density Fiberboards" (MDF), et d'autres types de panneaux similaires et contreplaqués caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de mélange du substrat à lier à une colle ci-dessus et de durcissement du produit fini.

Ces propriétés justifient également l'utilisation des colles et résines selon l'invention dans la fabrication de substrats imprégnables incluant les papiers ou cartons stratifiés et notamment les feuilles de papier décor ou les stratifiés décoratifs .

En effet, classiquement, la fabrication de stratifiés utilisant des  
25 résines therm durcissables est réalisée par imprégnation d'un support papetier avec différentes résines, par exemple phénoliques ou à base de mélamine, puis séchage et découpe. Après le séchage et la découpe, les papiers enduits (préimprégnés) sont empilés et stockés. La phase de stratification permet, par empilement de ces feuilles et pression à chaud, de terminer la réaction des  
30 résines et ainsi d'avoir le produit final. Il existe aussi des procédés combinant, après imprégnation, séchage et stratification.

C'est pourquoi la présente demande a encore pour objet des

papiers ou cartons stratifiés contenant une résine ou colle ci-dessus ou préparés en utilisant une résine ou colle ci-dessus, ainsi que les matériaux à base de bois revêtus de tels papiers ou cartons stratifiés, par pressage auto-adhésif sous pression ou par collage avec l'aide d'un adhésif, comme par

5 exemple les panneaux de fibres, les panneaux de particules, les panneaux à fibres à densités moyenne et haute (Medium and High Density Fiberboards ou MDF), et d'autres types de panneaux similaires et contreplaqués.

La présente demande a autant pour objet des produits préparés à l'aide de tels papiers ou cartons stratifiés comme des plans de travail pour

10 cuisine, salle de bains ou laboratoire, ou des revêtements de sol.

Les résines et colles ci-dessus décrites présentent également une bonne aptitude à la pulvérisation ainsi qu'une bonne diluabilité à l'eau et trouvent ainsi leur application dans la préparation de compositions d'encollage ou de liants pour produits à base de fibres minérales, comme des fibres de verre, destinées

15 aux isolants thermiques ou acoustiques, ou pour des nappes de fibres de verre destinées au renforcement par exemple des produits pour toitures ou des matières plastiques.

Les liants qui contiennent généralement d'autres adjuvants tels que des silanes, des huiles minérales ou des composés azotés peuvent être

20 appliqués suivant des procédés traditionnels sur les fibres, par exemple par pulvérisation. Ensuite, les fibres ainsi traitées sont habituellement soumises à un traitement thermique pour polycondenser la résine et obtenir un produit présentant des propriétés désirées telles que stabilité dimensionnelle, résistance à la traction, résistance à l'humidité.

C'est pourquoi la présente demande a encore pour objet un

25 procédé pour l'encollage des fibres minérales dans lequel on encolle les fibres par un moyen classique comme la pulvérisation, à l'aide d'une résine ou colle ci-dessus.

Enfin, de manière générale, l'invention a pour objet l'utilisation

30 d'un diacétal ci-dessus dans une colle ou résine ou pour la préparation ou la mise en œuvre d'une colle ou résine.

A cet effet, on peut notamment mélanger ladite colle ou résine à

des éléments à lier entre eux, ou déposer une couche de colle ou résine entre deux surfaces à coller entre elles. La présente invention ne vise par contre pas un revêtement de surface.

Les conditions préférentielles de mise en œuvre des résines et  
5 colles ci-dessus décrites s'appliquent également aux autres objets de l'invention visés ci-dessus, notamment aux déchets agricoles et compositions de bois et aux papiers ou cartons stratifiés ainsi que leurs procédés de préparation.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention.

Dans la présente demande et dans ce qui suit, le terme "parties"  
10 signifie "parties en poids", "%" signifie "% en poids".

#### **EXEMPLE 1 : Préparation d'une colle de type aminoplaste**

On a préparé une colle aminoplaste selon l'invention comme suit:

Dans un ballon équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un  
15 pH mètre on introduit 71 parties de formurée (concentré de formaldéhyde stabilisé avec de l'urée, contenant 54% de formaldéhyde et 23% d'urée) auquel on ajoute 8,2 parties d'urée et 19 parties d'eau. Le pH est porté à une valeur comprise entre 10 et 10,4 par addition de quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium à 33%, et la température portée à 92 - 93°C sous  
20 agitation mécanique. Le pH diminue jusqu'à une valeur de 7,8 et la réaction continue à la même température jusqu'à ce que le pH chute à une valeur de 5,2 en 1 h 30 environ. On ajoute alors au mélange quelques gouttes de solution d'hydroxyde de sodium à 33% puis 40 parties de mélamine et 2 parties de diméthylformamide, en maintenant la température à 93°C. La tolérance à l'eau  
25 est testée toutes les 10 minutes et le pH chute de lui-même. Quand la tolérance à l'eau est de 180% - 200% (normalement après 35 - 40 minutes et à une valeur de pH de 7,2), 21,4 parties d'urée sont ajoutées et le pH est porté à 9,5. La réaction continue jusqu'à atteindre une tolérance à l'eau qui ne doit jamais être inférieure à 150% (le pH a une valeur de 7,7 à ce moment). Le pH est  
30 corrigé à une valeur de 9,5 et le mélange est refroidi et stocké. Une résine fabriquée selon cette procédure a un contenu solide de 58% à 65%, une densité de 1,260 à 1,280 à 20°C, une viscosité de 70 à 150 mPa.s, un temps de



gel de 55 à 60 s à 100°C avec 3% de durcisseur (sulfate d'ammonium).

On ajoute à 100 parties de la colle Mélamine - Urée - Formaldéhyde ci-dessus, 5 parties de TME et 3 parties d'une solution à 50% de sulfate d'ammonium pour obtenir une colle selon l'invention.

- 5 Le test de tolérance à l'eau a été réalisé comme suit: On a placé 1 g de résine dans un tube à essais et ajouté de l'eau distillée jusqu'à ce que le mélange devienne blanc. La tolérance à l'eau TE a été donnée par application de la formule

$$TE = (\text{masse d'eau} / \text{masse de résine}) \times 100$$

10

### **EXEMPLE 2 : Préparation d'une colle de type phénoplaste**

On a préparé une colle phénoplaste (Phénol - formaldéhyde) selon l'invention comme suit:

- Dans un ballon équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'un pH  
15 mètre et d'un agitateur mécanique, on place 94 parties de phénol, 40 parties d'une solution méthanol/eau (20/80) et 55 parties de paraformaldéhyde à 96%. Après 30 minutes d'agitation mécanique à 40°C, la température est portée lentement jusqu'au reflux (94°C). 20 parties d'une solution d'hydroxyde de sodium à 33% sont ajoutées en 4 parties égales à 15 minutes d'intervalle. Le  
20 mélange est laissé au reflux pendant 30 à 60 minutes et refroidi dans un bain de glace. La couleur de la résine est jaune pâle et sa viscosité se situe entre 180 et 750 mPa.s, correspondant à un contenu solide de 58 à 60 %. On ajoute à 100 parties de la colle Phénol - formaldéhyde préparée ci-dessus, 10 parties de TME et 5 parties d'une solution à 99 % de triacétine pour obtenir une colle  
25 selon l'invention.

### **Tests mécaniques**

#### **1) Analyse thermomécanique (TMA)**

- On a assemblé deux plaquettes de bois de hêtre à l'aide de la  
30 colle à analyser.

### Protocole opératoire

Le principe de cette méthode repose sur un système de modélisation du pressage de panneaux obtenu par l'assemblage de deux plaquettes au moyen de la colle à analyser, la qualité de l'assemblage obtenue étant directement liée à celle du mélange collant utilisé. Plus particulièrement, 30 mg de mélange collant sont déposés entre deux plaquettes de hêtre, et l'assemblage ainsi obtenu est disposé sur un support de telle sorte que ledit assemblage soit supporté par ses deux extrémités, et le tout est placé dans un four. Le four est soumis à un programme d'augmentation en température de 25 à 250°C, à raison de 10°C/min, ce qui conduit à un durcissement de la colle entre les deux plaquettes, et à la formation d'une seule plaquette de bois massif. Pendant la montée en température, une force est appliquée verticalement ( $F = 30 \text{ g}$ ) au milieu de la plaquette, cette force induisant une flexion ( $f$ ) qui permet de déterminer le module d'élasticité. Cette flexion ( $f$ ) diminue en fonction de la température, démontrant une augmentation de la résistance mécanique. L'appareil utilisé dans cette expérimentation est un analyseur thermomécanique "METTLER TMA 40", relié à un processeur et à un ordinateur permettant d'enregistrer les thermogrammes et de traiter les données obtenues. Plus particulièrement, et pour chaque échantillon testé, on a mesuré la déflexion ( $f$  en  $\mu\text{m}$ ) en fonction de la température, et on a calculé le module d'élasticité ( $E$  en Mpa) selon l'équation:

$$E = [1/(f-3,2)] \times 47386$$

### 25 Résultats

Sur le tableau I ci-après sont réunis les résultats obtenus pour la colle aminoplaste de l'exemple 1.

TABLEAU I

Adjuvant	Module d'élasticité maximal (moyenne corrigée) de la colle testée (Mpa)
Témoin = Colle aminoplaste de l'exemple 1 sans TME	1 989
Colle aminoplaste de l'exemple 1	2305

Sur le tableau II ci-après sont mentionnés les résultats obtenus pour la colle phénoplaste de l'exemple 2.

5

TABLEAU II

Adjuvant	Module d'élasticité maximal (moyenne corrigée) de la colle testée (Mpa)
Témoin = Colle phénoplaste de l'exemple 2 sans TME	3 729
Colle phénoplaste de l'exemple 2	4 652

Les résultats figurant dans les tableaux I et II démontrent clairement l'effet du TME sur le module d'élasticité mesuré et, par conséquent, sur l'augmentation de la résistance mécanique obtenue.

10

## 2) Mesure de résistance de la traction sur panneaux de particules

### a) Préparation des panneaux

A 1 000 g de bois sec ont été additionnées les quantités des divers constituants indiquées en grammes dans le Tableau III ci-après.

15

TABLEAU III

	N° d'échantillon			
	1	2	3	4
Bois sec	1 000	1 000	1 000	1 000
Colle aminoplaste de l'exemple 1 sans TME	100	100		
Colle aminoplaste de l'exemple 1 sans mélamine et sans TME			100	100
TME		10		10

Les panneaux ont été pressés à une température de surface de 190°C, à une pression maximale de 28 Kg / cm<sup>2</sup>, avec un cycle de pressage de 3 minutes, pour une épaisseur finale de panneau de 14 mm (temps de pressage 12,8 sec/mm).

#### b) Résultats

Sur les panneaux ainsi obtenus, des mesures de résistance à la traction ont été effectuées, en utilisant la méthode décrite dans la norme européenne EN 319. Les résultats obtenus sont mentionnés sur le tableau IV ci-après.

TABLEAU IV

N° d'échantillons	Résistance à la traction
Colle aminoplaste de l'exemple 1 sans TME	0,858
Colle aminoplaste de l'exemple 1	0,966
Colle aminoplaste de l'exemple 1 sans mélamine et sans TME	1,077
Colle aminoplaste de l'exemple 1 sans mélamine	1,227

Il ressort tout d'abord de ces résultats que, tous les autres paramètres étant identiques, la résistance à la traction obtenue est nettement améliorée pour les échantillons avec TME par rapport aux témoins (échantillons sans TME). L'addition de TME permet donc de diminuer la quantité de colle,

tout en conservant une résistance à la traction comparable. La présente invention permet donc d'obtenir une diminution des coûts des panneaux fabriqués, et surtout une diminution des émissions de formaldéhyde, tant durant la production que durant le vieillissement des panneaux. En outre, la mélamine

5 étant introduite dans les colles Urée - Formaldéhyde pour augmenter leur résistance mécanique, la présence de TME permet donc de diminuer la quantité de mélamine nécessaire pour une résistance mécanique équivalente, ce qui contribue également à une diminution du prix des colles et des panneaux fabriqués avec celles-ci. Enfin, il convient encore de relever que la présence de

10 TME dans une colle aminoplaste ou phénoplaste augmente la compatibilité à l'eau de celle-ci. Après son élaboration, le degré de polymérisation d'une colle augmente avec le temps; la colle est alors dite plus "avancée", ce qui a pour conséquence d'augmenter la vitesse de réaction de ladite colle lors de son utilisation. Cependant, plus une colle est polymérisée plus sa compatibilité à

15 l'eau et donc son aptitude à être diluée est faible. Le fait que la présence de TME dans une colle augmente sa compatibilité à l'eau a donc une double conséquence, à savoir d'une part pour un même degré de polymérisation, la compatibilité à l'eau est accrue et, d'autre part, pour une même compatibilité à l'eau, le degré de polymérisation, donc la vitesse de réaction lors de l'utilisation,

20 peut être également augmenté.

### **EXEMPLE 3. Préparation d'une colle de type aminoplaste sans formaldéhyde**

On a préparé une colle aminoplaste sans formaldéhyde selon

25 l'invention comme suit :

Dans un réacteur équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un pH mètre, on introduit 126 parties de mélamine, 520 parties d'une solution aqueuse à 60 % de diméthoxyéthanal (DME) et 164 parties d'eau.

Le pH est porté à une valeur d'environ 5,8 par addition d'acide

30 sulfurique à 20 %.

La réaction est maintenue à 95 °C pendant 3,5 heures sous agitation continue.

On ajoute alors 4,8 parties d'urée puis le mélange est refroidi lentement durant 2 heures jusqu'à température ambiante.

On ajoute alors à 67 mg de la colle aminoplaste sans formaldéhyde ci-dessus 5,1 mg de TME et 7,9 mg de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  en solution aqueuse à 20 % pour obtenir une colle selon l'invention.

**EXEMPLE 4. Préparation d'une colle de type aminoplaste sans formaldéhyde**

On opère comme à l'exemple 3, mais en remplaçant le TME par le 1,1,3,3-tétraméthoxypropane (TMP) (catalogue Acros).

**EXEMPLE 5. Préparation d'une colle de type aminoplaste sans formaldéhyde**

On opère comme à l'exemple 3, mais en remplaçant le TME par le 1,1,3,3-tétraéthoxypropane (TEP) (catalogue Acros).

**Tests mécaniques**

**Analyse thermomécanique (DMTA)**

On a assemblé deux plaquettes de bois de hêtre à l'aide des différents échantillons de colle à analyser des exemples 3, 4 et 5 ainsi qu'avec les témoins ci-dessous :

TABLEAU V

Echantillon	Colle aminoplaste sans formaldéhyde de l'exemple 3 (mg)	Durcisseur ( $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ ) (solution aqueuse à 20 %) (mg)
1 (témoin)	80	
2 (témoin + durcisseur)	75,2	4,8

**Protocole opératoire**

40 mg de mélange collant sont déposés sur chaque plaquette de hêtre (38 x 8 x 0,5 mm) puis un sandwich de plaquettes de hêtre est formé par

regroupement de 2 plaquettes, l'assemblage ainsi obtenu est disposé sur un support et le tout est placé dans un four.

Le four est soumis à un programme d'augmentation en température de 40 à 250 °C, à raison de 4 °C / minute. La force appliquée est de 0,3 N, la fréquence de 1 Hz et la déformation (Strain) de 0.

L'appareil utilisé dans cette expérimentation est un DMTA MkIII, Rheometric Scientific en flexion 3 points.

### Résultats

Sur le tableau VI ci-après sont réunis les résultats obtenus pour les échantillons indiqués.

TABLEAU VI

Echantillon	Module d'élasticité maximum (Mpa)
1 (témoin)	4810
2 (témoin + durcisseur)	4330
Colle de l'exemple 3	5480
Colle de l'exemple 4	6030
Colle de l'exemple 5	5360

Les résultats figurant dans le tableau VI démontrent clairement l'effet des acétals sur le module d'élasticité mesuré, et par conséquent sur l'augmentation de la résistance mécanique obtenue.

### EXEMPLE 6. Préparation d'une colle de type phénoplaste

On a préparé une colle phénoplaste (Phénol – formaldéhyde) selon l'invention comme suit :

Dans un réacteur avec agitation magnétique et chauffage par bain d'huile, on incorpore 400 g de phénol à 92% et 22 g de potasse à 50%. Après avoir porté le mélange à 50 °C, on ajoute, goutte à goutte, 282 g de formaldéhyde à 50% puis on chauffe le mélange à 85 °C en environ 1 heure..A 85 °C, on démarre le palier de condensation et on stoppe la synthèse lorsque la diluabilité en masse (tolérance à l'eau) est de 40 g d'eau pour 10 g de résine.

Enfin le mélange est refroidi à 50 °C en 30 minutes environ et on ajuste le pH autour de 7 à 20 °C par addition de HCl à 20%.

**a) Tests**

**5 Evolution de la viscosité**

Au moyen d'un viscosimètre Brookfield LV++ et en s'inspirant de la norme NF T76-102, on a mesuré l'influence de l'addition de TME sur la viscosité.

10 Pour ce faire, les mélanges ont été réalisés juste avant utilisation, dans les conditions opératoires suivantes :

- Mobile S00
- Vitesse 5 rpm
- Température 20°C

15

**Evolution de la tension de surface**

On a mesuré l'influence de l'addition de TME sur la tension de surface selon la méthode décrite dans la norme ISO 4311 en utilisant une  
20 balance de Wilhelmy.

Les mélanges sont réalisés juste avant utilisation et en prenant la moyenne de 3 relevés pour chaque % de TME.

**Evolution de la diluabilité (tolérance à l'eau WT)**

25

Elle est réalisée en déterminant la quantité d'eau requise pour produire une turbidité irréversible même après 30 secondes d'agitation du mélange eau / résine :

$$WT = \text{masse d'eau ajoutée} / \text{masse résine}$$

30



### Evolution de la pénétration papetière

On a mesuré l'influence de l'addition de TME sur la pénétration papetière selon la méthode décrite dans la norme NF Q03-069.

- 5 L'appareillage consiste en deux récipients reliés par un tuyau souple, l'un fixe, l'autre mobile, permettant d'assurer, lorsqu'on le déplace une pression d'eau donnée dans l'éprouvette fixée sur le premier récipient : cette pression d'eau permet d'obliger le liquide à traverser le papier, mais le temps que met la première goutte à traverser le papier est variable et fonction de la
- 10 résistance du papier à la pénétration.

Un papier kraft de 180 g/m<sup>2</sup> est utilisé et on relève 2 valeurs pour chaque essai :

- Le temps qui est nécessaire pour apercevoir sur le papier une zone ronde complète, représentant le fait que toute la surface de contact résine / papier a
- 15 été imprégnée,
- Le temps nécessaire pour avoir une goutte réellement formée en surface.

### Résultats

Les résultats obtenus sont mentionnés sur le tableau VII ci-après.

20

TABLEAU VII

Echantillon	% TME	Viscosité (mPa.s)	Tension de surface (mJ.m <sup>-2</sup> )	Diluabilité	Temps de formation du cercle (s)	Temps 1ère goutte (s)
1	0	55	55,4	0,8	20	217
2	5	43	46,7	1,0	10	157
3	10	42	42,0	1,2	6	147
4	15	-	41,2	-	-	-
5	20	40	40,6	1,6	-	-
6	30	38	39,9	-	4	110

Il ressort de ces résultats que :

- L'addition de TME abaisse la viscosité, ce qui est un facteur intéressant pour faciliter la mise en œuvre de la colle,
- 5 - L'addition de TME diminue rapidement la tension de surface de la résine PF et ceci très rapidement dès l'addition de quelques %, ce qui va influencer favorablement l'étalement de la colle sur le support (papier par exemple) mais aussi sa faculté à pénétrer dans les porosités et à s'y répartir de manière homogène,
- 10 - L'addition de TME augmente la diluabilité, ce qui indique une meilleure compatibilité entre la résine PF et l'eau ainsi qu'une meilleure stabilité,
- Les résultats obtenus sur la pénétration papetière sont en accord avec la diminution de la viscosité et de la tension de surface, facteurs favorisant l'imprégnation.

**REVENDEICATIONS**

1. Une colle à haute résistance mécanique caractérisée par le fait qu'elle renferme un diacétal, linéaire ou cyclique, pouvant être préparé à partir d'aldéhydes en C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub> et d'alcools en C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>.  
5
2. Une colle selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle renferme un diacétal préparé à partir d'aldéhydes en C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub> et d'alcools en C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>.
3. Une colle selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle renferme un diacétal préparé à partir d'aldéhydes en C<sub>2</sub> - C<sub>3</sub> et d'alcools en C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>.  
10
4. Une colle selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle renferme le 1,1,2,2-tétraméthoxyéthane, le 1,1,2,2-tétraéthoxyéthane, le 1,1,2,2-tétrapropoxyéthane, le 1,1,3,3-tétraméthoxypropane ou le 1,1,3,3-tétraéthoxypropane.  
15
5. Une colle selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle renferme le 1,1,2,2-tétraméthoxyéthane.
6. Une colle selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle renferme une combinaison quelconque de deux ou trois diacétals.
7. Une colle selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle est une colle aminoplaste, particulièrement de type mélamine-urée-formaldéhyde.  
20
8. Colle selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle est une colle phénoplaste, particulièrement de type phénol-formaldéhyde.  
25
9. Colle selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle est une colle aminoplaste, phénoplaste ou résorcinol, avec ou sans formaldéhyde.
10. Colle selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle est fondée sur un mélange composé azoté / formaldéhyde dans les proportions de 1 / 0,2 à 3.  
30
11. Colle selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle est

fondée sur un mélange phénol / formaldéhyde dans la proportion de 1 / 0,7 à 2,8.

12. Colle selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le ou les acétals représentent pondéralement de 1,7 à 25 % de l'ensemble  
5 des constituants de la colle.

13. Un déchet agricole ou une composition de bois comme les panneaux de fibres, les panneaux de particules, les panneaux orientés de particules (Oriented Strand Boards ou OSB), les panneaux à fibres à densités moyenne et haute (Medium and High Density Fiberboards ou MDF), et d'autres  
10 types de panneaux similaires et contreplaqués contenant une colle telle que définie à l'une des revendications 1 à 19 ou préparés en utilisant une telle colle.

14. Un papier ou carton stratifié contenant une résine ou colle telle que définie à l'une des revendications 1 à 12 ou préparé en utilisant une résine ou colle ci-dessus, ou un produit préparé à l'aide de tels papiers ou cartons  
15 stratifiés.

15. Un procédé pour l'encollage de fibres dans lequel on encolle des fibres à l'aide d'une résine ou colle telle que définie à l'une des revendications 1 à 12.